

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-176237

(43)Date of publication of application : 02.07.1999

(51)Int.Cl.

H01B 1/12
C08K 3/24
C08L 39/04
H01M 8/02
H01M 10/40
// C08F126/06

(21)Application number : 09-339768

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 10.12.1997

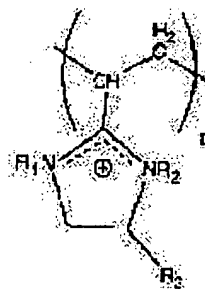
(72)Inventor : HARA YASUSHI
OKUZONO SHUICHI

(54) HIGHPOLYMER SOLID ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte free of liquid leakage which has high ion conductivity, does not cause deterioration of a material to form an electrochemical element, and permits thin and laminate construction of the electrochemical element.

SOLUTION: A highpolymer solid electrolyte consists of a polyvinyl imidazolinium compound and a metal salt, wherein the polyvinyl imidazolinium compound is expressed by the attached equation, where (n) is integer 2 or more, R1 and R2 are alkyl radical with the number of carbons 1-4, and R3 is hydrogen or alkyl radical with the number of carbons 1-4. The counter ion of polyvinyl imidazolinium is chloride ion, bromide ion, or iodide ion, and the metal salt is LiClO₄, LiPF₆, LiBF₄, AlCl₃, AlBr₃, or AlI₃.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.11.2004

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

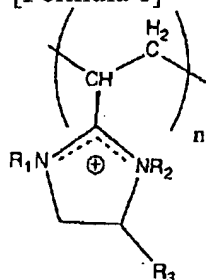
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The solid polymer electrolyte characterized by consisting of a polyvinyl imidazolinium compound and a metal salt.

[Claim 2] The solid polymer electrolyte according to claim 1 whose polyvinyl imidazolinium compound is a compound expressed with the following ** types 1.

[Formula 1]



(In n, R1 and R2 show the alkyl group of carbon numbers 1-4, and R3 shows hydrogen or the alkyl group of carbon numbers 1-4 for two or more integers)

[Claim 3] The solid polymer electrolyte according to claim 1 or 2 whose counter ions of polyvinyl imidazolinium are chloride ion, bromide ion, and iodide ion.

[Claim 4] a metal salt -- LiClO4, LiPF6, LiBF4, and AlCl3 and AlBr3 Or AlI3 it is -- solid polymer electrolyte given in the claim of either claim 1 thru/or claim 3.

[Translation done.]

electrochemistry component, and aims at offering a solid electrolyte without the liquid spill in which thin-shape-izing of an electrochemistry component and lamination are possible while it has high ion conductivity.

[0007]

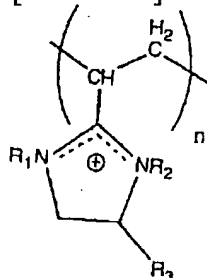
[Means for Solving the Problem] A polyvinyl imidazolinium compound and a metal salt find out the new fact which shows high ion conductivity of being a solid electrolyte, and this invention persons came to complete this invention, as a result of examining a solid electrolyte wholeheartedly.

[0008] That is, this invention is a solid polymer electrolyte characterized by consisting of a polyvinyl imidazolinium compound and a metal salt.

[0009] This invention is explained further below at a detail.

[0010] The polyvinyl imidazolinium compound used in the giant-molecule solid electrolyte of this invention is [0011] which is the compound shown by the following ** types 2.

[Formula 2]



[0012] (In n, R1 and R2 show the alkyl group of carbon numbers 1-4, and R3 shows hydrogen or the alkyl group of carbon numbers 1-4 for two or more integers).

[0013] As an alkyl group, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, secondary butyl, and tertiary butyl is illustrated.

[0014] The polyvinyl imidazolinium compound may be constructing the bridge and does not need to be constructing a bridge. Moreover, a copolymer with other monomers is sufficient as a polyvinyl imidazolinium compound.

[0015] As an example of the counter ion of polyvinyl imidazolinium used for the giant-molecule solid electrolyte of this invention, although carboxylic-acid ion, a phosphoric acid, a boric acid, a chloride, a fluoride, a bromide, an iodide, a HOUFUTSU acid, perchloric acid, phosphorus fluoride acid ion, etc. are mentioned, especially desirable things are chloride ion, bromide ion, and iodide ion in these.

[0016] as the metal salt used for the giant-molecule solid electrolyte of this invention -- the object for lithium secondary batteries -- LiClO4 and LiPF6 And LiBF4 etc. -- lithium salt and the object for cells which uses other metals -- for example, AlCl3 and AlBr3 Or AlI3 etc. -- it is desirable.

[0017] Although it is difficult to specify since it changes with the classes and the metal salts to be used of a polyvinyl imidazolinium compound, as for the amount of a metal salt, it is desirable to be referred to as 0.3-0.9 to imidazolinium salt 1. this -- if out of range, ion conductivity and membrane formation nature will fall.

[0018]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to these.

[0019] Example 1 polyacrylonitrile (mean molecular weight 86,000) 240g, ethylenediamine 1200g, and 144g of acetic acids were put into the flask of 2L, and the temperature up was started after carrying out a nitrogen purge. After heating at 90 degrees C for 12 hours, when this was cooled, the ***** red solution was taken out and it poured into the acetone, it became the solid-state of light yellow.

Desiccation of this obtained the polyvinyl imidazoline powder of the light yellow which is 575g with which the part constructed the bridge. This was made to react with a methyl chloride and chlorination polyvinyl dimethyl imidazolinium was obtained. This chlorination polyvinyl dimethyl imidazolinium 16g was melted to ethanol, and 13g of aluminum chlorides was added little by little to this. Ethanol is

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

MEANS

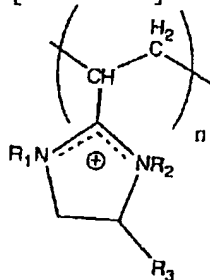
[Means for Solving the Problem] A polyvinyl imidazolinium compound and a metal salt find out the new fact which shows high ion conductivity of being a solid electrolyte, and this invention persons came to complete this invention, as a result of examining a solid electrolyte wholeheartedly.

[0008] That is, this invention is a solid polymer electrolyte characterized by consisting of a polyvinyl imidazolinium compound and a metal salt.

[0009] This invention is explained further below at a detail.

[0010] The polyvinyl imidazolinium compound used in the giant-molecule solid electrolyte of this invention is [0011] which is the compound shown by the following ** types 2.

[Formula 2]



[0012] (In n, R1 and R2 show the alkyl group of carbon numbers 1-4, and R3 shows hydrogen or the alkyl group of carbon numbers 1-4 for two or more integers).

[0013] As an alkyl group, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, secondary butyl, and tertiary butyl is illustrated.

[0014] The polyvinyl imidazolinium compound may be constructing the bridge and does not need to be constructing a bridge. Moreover, a copolymer with other monomers is sufficient as a polyvinyl imidazolinium compound.

[0015] As an example of the counter ion of polyvinyl imidazolinium used for the giant-molecule solid electrolyte of this invention, although carboxylic-acid ion, a phosphoric acid, a boric acid, a chloride, a fluoride, a bromide, an iodide, a HOUFUTSU acid, perchloric acid, phosphorus fluoride acid ion, etc. are mentioned, especially desirable things are chloride ion, bromide ion, and iodide ion in these.

[0016] as the metal salt used for the giant-molecule solid electrolyte of this invention -- the object for lithium secondary batteries -- LiClO4 and LiPF6 And LiBF4 etc. -- lithium salt and the object for cells which uses other metals -- for example, AlCl3 and AlBr3 Or AlI3 etc. -- it is desirable.

[0017] Although it is difficult to specify since it changes with the classes and the metal salts to be used of a polyvinyl imidazolinium compound, as for the amount of a metal salt, it is desirable to be referred to as 0.3-0.9 to imidazolinium salt 1. this -- if out of range, ion conductivity and membrane formation nature will fall.

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

MEANS

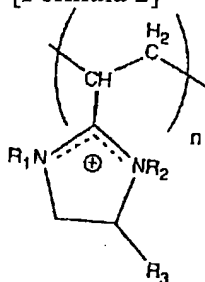
[Means for Solving the Problem] A polyvinyl imidazolinium compound and a metal salt find out the new fact which shows high ion conductivity of being a solid electrolyte, and this invention persons came to complete this invention, as a result of examining a solid electrolyte wholeheartedly.

[0008] That is, this invention is a solid polymer electrolyte characterized by consisting of a polyvinyl imidazolinium compound and a metal salt.

[0009] This invention is explained further below at a detail.

[0010] The polyvinyl imidazolinium compound used in the giant-molecule solid electrolyte of this invention is [0011] which is the compound shown by the following ** types 2.

[Formula 2]



[0012] (In n, R1 and R2 show the alkyl group of carbon numbers 1-4, and R3 shows hydrogen or the alkyl group of carbon numbers 1-4 for two or more integers).

[0013] As an alkyl group, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, secondary butyl, and tertiary butyl is illustrated.

[0014] The polyvinyl imidazolinium compound may be constructing the bridge and does not need to be constructing a bridge. Moreover, a copolymer with other monomers is sufficient as a polyvinyl imidazolinium compound.

[0015] As an example of the counter ion of polyvinyl imidazolinium used for the giant-molecule solid electrolyte of this invention, although carboxylic-acid ion, a phosphoric acid, a boric acid, a chloride, a fluoride, a bromide, an iodide, a HOUFUTSU acid, perchloric acid, phosphorus fluoride acid ion, etc. are mentioned, especially desirable things are chloride ion, bromide ion, and iodide ion in these.

[0016] as the metal salt used for the giant-molecule solid electrolyte of this invention -- the object for lithium secondary batteries -- LiClO4 and LiPF6 And LiBF4 etc. -- lithium salt and the object for cells which uses other metals -- for example, AlCl3 and AlBr3 Or AlI3 etc. -- it is desirable.

[0017] Although it is difficult to specify since it changes with the classes and the metal salts to be used of a polyvinyl imidazolinium compound, as for the amount of a metal salt, it is desirable to be referred to as 0.3-0.9 to imidazolinium salt 1. this -- if out of range, ion conductivity and membrane formation nature will fall.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-176237

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 B 1/12

H 0 1 B 1/12

Z

C 0 8 K 3/24

C 0 8 K 3/24

C 0 8 L 39/04

C 0 8 L 39/04

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P

10/40

10/40

B

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 3 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-339768

(22) 出願日 平成9年(1997)12月10日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 原 靖

山口県新南陽市政所4丁目6番6-404号

(72) 発明者 奥國 修一

山口県下松市東陽4丁目14番5号

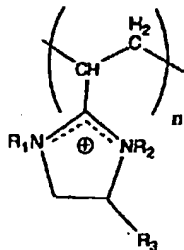
(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質

(57) 【要約】

【構成】本願発明の目的は、高いイオン導電性を有すると共に、電気化学素子を形成する材料を劣化させず、電気化学素子の薄型化、積層化が可能な液漏れのない固体電解質を提供することにある。

【解決手段】ポリビニルイミダゾリニウム化合物及び金属塩からなることを特徴とする高分子固体電解質であり、ポリビニルイミダゾリニウム化合物が以下の化式1で表される化合物である高分子固体電解質。

【化1】



(nは2以上の整数を、R₁、R₂は炭素数1~4のアルキル基を、R₃は水素又は炭素数1~4のアルキル基

を示す)、さらに、ポリビニルイミダゾリニウムの対イオンが塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンであり、金属塩が、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、AlCl₃、AlBr₃又はAlI₃である高分子固体電解質。

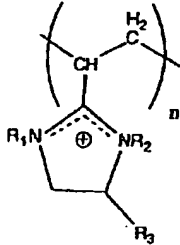
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリビニルイミダゾリニウム化合物及び金属塩からなることを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項2】ポリビニルイミダゾリニウム化合物が以下の化式1で表される化合物である請求項1に記載の高分子固体電解質。

【化1】



(nは2以上の整数を、R₁、R₂は炭素数1～4のアシル基を、R₃は水素又は炭素数1～4のアシル基を示す)

【請求項3】ポリビニルイミダゾリニウムの対イオンが塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンである請求項1または2記載の高分子固体電解質。

【請求項4】金属塩が、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、AlCl₃、AlBr₃又はAlI₃である請求項1乃至請求項3のいずれかの請求項に記載の高分子固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子固体電解質に関し、この高分子固体電解質は二次電池や燃料電池等の電解質など広範な用途に使用される。

【0002】

【従来の技術】電気化学デバイス材料、その中でも特に電池に関して、固体電解質を使用すると、液漏れがなくなり、電池の信頼性が向上するとともに、電池の薄型化、積層化が可能となる。そこで、固体電解質として種々の化合物が提案されている。無機材料からなる固体電解質は、比較的イオン導電性は高いが、結晶性であるため、機械強度が乏しく、可撓性に欠ける。一方、有機電解質は可撓性のある膜に成形する事が可能であるため、特に薄型電池の固体電解質材料として有望視されている。例えばポリエチレンオキサイドとLi、Na塩の複合体が高いアルカリ金属イオン導電性を示すことが知られている。しかし、この複合体は結晶性であるため、60℃以下の低温では導電率が低下するため、室温における電池の材料としては不十分である。

【0003】室温で高い導電性を示す材料系としては、AlCl₄⁻を対イオンとするイミダゾリウム塩やピリジニウム塩が室温溶融塩を形成することは古くから知られているが、この対イオンがBF₄⁻や(CF₃SO₂)₂N⁻、さらに(CF₃SO₂)₃C⁻などでも

2

室温溶融塩を形成することが見いだされている(J. Electrochem. Soc., 142, L116 (1995), J. Electrochem. Soc., 141, L73 (1994)及びJ. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 965)。これらの室温溶融塩はリチウム二次電池に用いられるようなリチウム塩に対する溶解性も高く、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロモレート(ImBF₄)は、LiBF₄及びLiPF₆などのリチウム塩を高濃度まで溶解し、30℃での導電度が2×10⁻²S cm⁻¹と高いことが知られている(電気化学会第64回大会講演要旨集、横浜、p. 13 (1997))。

【0004】しかし、これは溶融塩であるため、先に記した様に、電池の液漏れ防止には不十分であり、電気化学素子を形成する材料を劣化させるという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記の様に、従来提案されてきた電解質は、固体電解質の場合は、液漏れを防止できるが、イオン導電性が不十分であり、溶融塩電解質の場合は、イオン導電性は高いが、液漏れを抑制することができなかった。そのため電気化学素子の薄型化、積層化が可能な液漏れのない固体で、高いイオン導電性を有する固体電解質の開発が望まれていた。

【0006】本願発明は、高いイオン導電性を有すると共に、電気化学素子を形成する材料を劣化させず、電気化学素子の薄型化、積層化が可能な液漏れのない固体電解質を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、固体電解質について鋭意検討した結果、ポリビニルイミダゾリニウム化合物及び金属塩が高いイオン導電性を示す固体電解質であるという新規な事実を見だし、本発明を完成させるに至った。

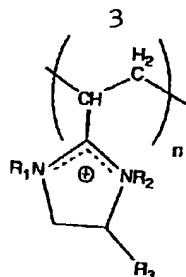
【0008】すなわち、本発明は、ポリビニルイミダゾリニウム化合物及び金属塩からなることを特徴とする高分子固体電解質である。

【0009】以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0010】本発明の高分子固体電解質において使用されるポリビニルイミダゾリニウム化合物は、以下の化式2で示される化合物である

【0011】

【化2】



【0012】(nは2以上の整数を、R₁、R₂は炭素数1～4のアルキル基を、R₃は水素又は炭素数1～4 10のアルキル基を示す)。

【0013】アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、セカンダリーブチル、ターシャリーブチル基が例示される。

【0014】ポリビニルイミダゾリニウム化合物は架橋していても良いし、架橋してなくても良い。またポリビニルイミダゾリニウム化合物は他のモノマーとの共重合体でも良い。

【0015】本発明の高分子固体電解質に用いるポリビニルイミダゾリニウムの対イオンの例としては、カルボン酸イオン、リン酸、ホウ酸、塩化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、ホウフッ酸、過塩素酸、フッ化リン酸イオンなどが挙げられるが、これらの中で特に好ましいのは、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンである。

【0016】本発明の高分子固体電解質に用いる金属塩としては、リチウム二次電池用には、LiClO₄、LiPF₆及びLiBF₄などのリチウム塩、その他の金属を使用する電池用には、例えば、AlCl₃、AlBr₃又はAlI₃などが好ましい。

【0017】金属塩の量は、ポリビニルイミダゾリニウム化合物の種類及び使用する金属塩により異なるため、規定することは困難であるが、イミダゾリニウム塩1に対し、0.3～0.9とする事が好ましい。この範囲外

だとイオン導電性、成膜性が低下する。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例にて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】実施例1

ポリアクリロニトリル(平均分子量8万6千)240g、エチレンジアミン1200g、酢酸144gを2Lのフラスコに入れ、窒素置換した後、昇温を開始した。90℃で12時間加熱した後、これを冷却し、粘調な赤色溶液を取り出し、アセトン中に注ぐと、淡黄色の固体となった。これを乾燥すると一部が架橋した575gの淡黄色のポリビニルイミダゾリン粉末が得られた。これを塩化メチルと反応させ、塩化ポリビニルジメチルイミダゾリニウムを得た。この塩化ポリビニルジメチルイミダゾリニウム16gをエタノールに溶かし、これに塩化アルミニウム13gを少しずつ加えた。この溶液からエタノールを除去して、塩化ポリビニルジメチルイミダゾリニウム-AlCl₃膜を得ることができた。この膜は淡黄色で柔軟性のある膜であった。このイオン導電率を測定したところ、30℃で0.2mS/cmとなった。

【0020】実施例2

実施例1の塩化アルミニウムの代わりにLiPF₆13gを使用する以外は、実施例1と同様の操作を実施したところ、塩化ポリビニルジメチルイミダゾリニウム-LiPF₆膜を得ることができた。この膜は淡黄色で柔軟性のある膜であった。このイオン導電率を測定したところ、30℃で0.3mS/cmとなった。

【0021】

【発明の効果】本発明は高分子固体電解質は、液漏れがなく、高い導電率を示し、電気化学素子を形成する材料を劣化させず、電気化学素子の薄型化、積層化が可能な液漏れのない固体電解質であり、今後薄膜型Li二次電池用等の固体電解質として使用されることが期待される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

// C08F 126/06

識別記号

FI

C08F 126/06